



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b>  <b>A61K 7/13</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 97/01323</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 16. Januar 1997 (16.01.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/02482 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 7. Juni 1996 (07.06.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 22 569.4      26. Juni 1995 (26.06.95)      DE 196 17 490.2      2. Mai 1996 (02.05.96)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HANS SCHWARZKOPF GMBH [DE/DE]; Hohenzollernring 127-129, D-22763 Hamburg (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> DEUTZ, Herbert [DE/DE]; c/o Aengenheister, Keldenicher Strasse 44, D-53925 Kall (DE). AKRAM, Mustafa [DE/DE]; Zylberbergstrasse 14, D-22457 Hamburg (DE). KLEEN, Astrid [DE/DE]; Kraepelinweg 30, D-22081 Hamburg (DE).  <b>(74) Anwälte:</b> FOITZIK, Joachim, Kurt usw.; Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, TTP/Patentabteilung, D-40191 Düsseldorf (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, CN, JP, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> HAIR DYE AGENTS WITH AT LEAST ONE CONDITIONER  <b>(54) Bezeichnung:</b> HAARFÄRBEMITTEL MIT MINDESTENS EINEM PFLEGESTOFF  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns hair treatment agents in the form of dyes for human hair consisting of standard cosmetic components and including at least one conditioner. The aim of the invention is to develop hair dyes consisting of standard cosmetic components and including at least one conditioner and capable of improving hair condition even during dyeing. The conditioners used must penetrate into the hair being treated and must be stable over a pH range of 2 - 12. This is to ensure that a measurable structural stabilisation of the hair takes place, especially in damaged areas. This is achieved with the hair dyes disclosed in claims 1-32 and containing as conditioner(s) the compounds of general formula (I) disclosed in those claims. The measurable structural stabilisation brought about by the proposed hair dyes has been demonstrated by, among other things, thermoanalytical examinations of human hair thus treated (the fusion point of the keratin is an indication of structural stability). In the drawing, curve A shows the melting characteristics of untreated hair compared to those of hair dyed using a dye without conditioner (curve C) and hair dyed with a dye containing the proposed conditioner (curve B).</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft Haarbehandlungsmittel in Form von Färbemitteln für Humanhaare mit in der Kosmetik üblichen Bestandteilen mit mindestens einem Pflegestoff. Die Aufgabe der Erfindung ist es, Haarfärbemittel mit in der Kosmetik üblichen Bestandteilen mit mindestens einem Pflegestoff zur Verfügung zu stellen, die es gestatten, den Zustand der Haare schon während der Färbung zu verbessern. Die verwendeten Pflegestoffe sollen in die zu behandelnden Haare eindringen und im pH-Bereich von 2 bis 12 stabil sein. Hierdurch soll eine deutlich meßbare Strukturstabilisierung der Haare, insbesondere an geschädigten Stellen bewirkt werden. Die Aufgabe der Erfindung wird durch die in den Patentansprüchen 1 bis 32 genannten Haarfärbemittel gelöst, die als Pflegestoff(e) die dort genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten. Die durch die Haarfärbemittel der Erfindung hervorgerufene, deutlich meßbare Strukturstabilisierung wurde unter anderem durch thermoanalytische Untersuchungen an den behandelten Humanhaaren belegt, wobei der Schmelzpunkt des Keratins die Strukturstabilität widerspiegelt. In der Abbildung zeigt Kurve A den Schmelzverlauf von unbehandeltem Haar im Vergleich zum Schmelzverlauf von Humanhaar, gefärbt mit einem Haarfärbemittel ohne Pflegestoff (Kurve C) und Humanhaar, gefärbt mit einem Haarfärbemittel mit Pflegestoff gemäß Erfindung (Kurve B).</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

### Haarfärbemittel mit mindestens einem Pflegestoff

Die Erfindung betrifft Haarbehandlungsmittel in Form von Färbemitteln für Humanhaare auf Basis von direktziehenden Farbstoffen und/oder Oxidationsfarbstoffvorprodukten mit in der Kosmetik üblichen Bestandteilen mit mindestens einem Pflegestoff.

Zu den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln gehören alle Mittel, die es gestatten, die ursprüngliche Farbe des Haares zu verändern, wie diese z.B. in dem Buch Kosmetik von Wilfried Umbach, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1988 auf den Seiten 284 bis 291 sowie in der dort zitierten Literatur auf der Seite 297 mit der Überschrift "4.5 Mittel zur Farbänderung", sowie Cosmetics Science and Technology, Editor Edward Sagarin, Interscience Publishery, Inc., New York und London, 1957, Seiten 479 bis 530; Karlheinz Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. verbesserte und erweiterte Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg 1989, Seite 782 bis 815; Hair Coloring, Rev. Prog. Coloration, Vol. 15, 52ff. (1985); J.F. Corbett, The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. 5, Edited by Venkataraman, Academic Press, New York and London, 1971 beschrieben sind.

Direktziehende Farbstoffe werden üblicherweise allein oder im Gemisch für Haarbehandlungsmittel in Form von Haartönungsmitteln verarbeitet, wie dies auch in vorstehender Literatur näher ausgeführt wird.

Eine besondere Bedeutung für die Färbung von Haaren besitzen die sogenannten Oxidationshaarfärbemittel, die durch oxidative Kupplung von Entwicklerkomponenten (wie z.B. p-Phenylendiaminen, p-Aminophenolen oder p-Diaminopyridinen) mit Kupplungskomponenten (wie z.B. Phenolen, Resorcinen, m-Aminophenolen, m-Phenylendiaminen, Naphtholen oder Pyrazolonen) entstehen. Unter den anwendungstechnischen Randbedingungen (tiefe Färbetemperatur und kurze Färbedauer) ergeben sie intensive Färbungen mit sehr guten Echtheiten. In der Pelzfärbung spielen die Oxidationsfärbemittel ebenfalls eine bedeutende Rolle. Gute Oxidationshaarfärbemittel müssen in erster Linie die folgenden anwendungstechnischen Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung mit dem jeweiligen Kupplungs- bzw. Entwicklungskomponenten die gewünschte Färbung, die ein gutes Aufzieh- und Ausgleichsvermögen auf Haar bzw. Pelz besitzen soll, in ausreichender Intensität ergeben. Die gebildeten Farbstoffe müssen allgemein stabil und speziell waschecht, lichtecht, schweissecht und thermostabil sein. Insbesondere dürfen sie unter den Tragebedingungen nicht zu Farbverschiebungen der ursprünglichen Nuance neigen. Darüber hinaus sollen sie toxikologisch und dermatologisch unbedenklich sein.

Voraussetzung für eine oxidative Färbung von Haaren jedoch ist, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in das Haar eindringen können. Um dieses zu gewährleisten, werden zu den Haarfärbemitteln Alkalien, vorzugsweise Ammoniak, zugesetzt. Durch das Oxidationsmittel,

## 2

das nicht nur zur Kupplung der Farbstoffvorprodukte dient, sondern auch das Melanin des Haares zerstört, und durch das Alkali, insbesondere durch das Ammoniak, wird das Haar bei einer Färbung immer geschädigt. Daher versucht man, nach der Oxidationsfärbung der Haare, in einem weiteren Behandlungsschritt die Schädigung der Haare zu mindern. Dies geschieht z.B. durch Behandlung der Haare mit einem Pflegestoffe enthaltenden Shampoo, Spülungen oder Kuren.

In der DE 4408506 ist ein Haarfärbemittel beschrieben, welches Phospholipid EFA [Tri-(3-N,N-Dimethyl-N-linolenamidopropyl-2-hydroxy-ammoniumpropyl)-Phosphorsäureestertrichlorid] als Pflegemittel enthält. Dieser Pflegestoff bewirkt eine verbesserte Naßkämmbarkeit der gefärbten Keratinfasern gegenüber mit bekannten Färbemitteln behandelten Haaren. Es wird während des Färbevorgangs eine positive Wirkung, jedoch lediglich auf den äußeren Cutikula-Bereich, hervorgerufen. Jedoch wird keine innere Strukturverbesserung der Haare bewirkt.

Daher besteht die dringende Aufgabe, Haarbehandlungsmittel in Form von Färbemitteln für Humanhaare auf Basis von direktziehenden und/oder Oxidationsfarbstoffvorprodukten mit Pflegestoffen zu entwickeln, die den Zustand des Haares schon während der Färbung weniger strapazieren bzw. sogar die Haarstruktur von innen her verbessern.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch die in den Patentansprüchen 1 bis 32 genannten Haarfärbemittel gelöst. Die erfindungsgemäß enthaltenen Pflegestoffe der allgemeinen Formel (I) sollen in die zu färbenden Haare eindringen und im pH-Bereich von 2 bis 12 stabil sein. Hierdurch soll neben verbesserter Kämmbarkeit und verbessertem Griff vor allem eine deutlich meßbare und bleibende Strukturstabilisierung der Haare, insbesondere an geschädigten Stellen, bewirkt werden.

Der besondere Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die mit dem hier beschriebenen Haarfärbemittel behandelten Haare die vorstehend erläuterte, übliche Nachbehandlung der gefärbten Haare nicht benötigen.

Überraschend ist, daß durch die Haarfärbemittel der Erfindung schon während des Färbevorganges eine nachweisbare Strukturverbesserung der Haare eintritt.

Haarbehandlungsmittel der Erfindung können in Form von wäßrigen, pulverförmigen, emulgierten, dispergierten Haarfärbemittel vorliegen. Beispiele hierfür sind Lösungen, Cremes, Emulsionen, Gele, Schaumaerosole oder breiartige Zubereitungen. •

Die Haarfärbemittel der Erfindung können neben mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einer Menge von 0.01 bis 10 Gew.-% zusätzlich Tryptophan oder eine andere Aminosäure aus der Reihe Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Norleucin,

## 3

Phenylalanin, Arginin, Histidin, Prolin, Hydroxyprolin, Cystin, Cystein, Methionin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und Cysteinsäure und/oder deren Gemische in Mengen von 0.01 bis 5 Gew.-% enthalten.

In einer speziellen Ausführungsform kann zusätzlich Tryptophan bis zu der gleichen Gewichtsmenge der enthaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) anwesend sein.

Bevorzugte Pflegestoffe der Erfindung gemäß der allgemeinen Formel (I) sind in der Tabelle I angegeben.

Tabelle I:

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
Serin	OH	H	H	OH		
Threonin	OH	H	CH <sub>3</sub>	OH		
Tyrosin	OH	H	H	p-Hydroxyphenyl		
Lysin	OH	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>		
Serin-Alkylester	C <sub>1-3</sub> Alkoxy	H	H	OH		
Threonin-Alkylester	C <sub>1-3</sub> Alkoxy	H	CH <sub>3</sub>	OH		
Phosphoserin	OH	H	H	H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>		
Phosphothreonin	OH	H	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>		
Serin-Dimer	Formel (II)	H	H	OH	OH	H

Darüber hinaus können die Haarfärbemittel der Erfindung neben mindestens einem Pflegestoff der allgemeinen Formel (I) zusätzlich einen oder mehrere Pflegestoffe, wie z.B. Panthenol, Tocopherol, Weizenproteine, Lecithine, Keratin- und Seidenhydrolysate, Phospholipide, Ceramide, Pseudoceramide, Phytosterole, enthalten. Diese zusätzlichen Pflegestoffe können im Haarfärbemittel in Mengen von 0.01 bis 10 Gew.-% vorliegen.

Proteine und insbesondere Weizenproteine sind u.a. im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Bd. 5 auf den Seiten 3650 bis 3657 und Bd. 6 auf den Seiten 5029 bis 5030 beschrieben. Die Verwendung und Wirkung von Tocopherolen ist u.a. im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Bd. 6 auf den Seiten 4637 bis 4639 beschrieben. Aufbau und Eigenschaften von Phytosterolen sind z.B. in Parfümerie & Kosmetik, 75. Jahrgang (1994) auf den Seiten 755 bis 758 beschrieben. Lecithine und ihre Eigenschaften sind z.B. von S.A. Riethmayer in SÖFW, 121. Jahrgang (1995) auf den Seiten 367 bis 72 beschrieben. Ceramide und Pseudoceramide sind u.a. im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Bd. 1 auf Seite 623 mit Literaturhinweisen beschrieben.

Als direktziehende Haarfarbstoffe für die Haartönungsmittel werden beispielhaft 4-Hydroxypropylamino-3-nitrophenol, HC Red No. 3, 4-Amino-3-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, HC Blue No. 2, HC Blue No. 12, HC Yellow No. 2 und HC Yellow No. 12 genannt, die einzeln oder im Gemisch auch mit weiteren und/oder anderen dem Fachmann bekannten direktziehenden Haarfarbstoffen für den gleichen Zweck enthalten sein können.

Als Beispiele für einzusetzende Entwicklerkomponenten (Oxidationsfarbstoffvorprodukte) sind primäre aromatische oder heteroaromatische Amine mit einer weiteren in p-Stellung befindlichen funktionellen Gruppe, wie p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 4-Amino-m-cresol, 2-Hydroxyethyl-1,4-diaminobenzol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4,4'-Diaminodiphenylamin und ihre Derivate, weitere Verbindungen der genannten Art, die zusätzlich eine oder mehrere funktionelle Gruppen, wie OH-Gruppen, NH<sub>2</sub>-Gruppen, NHR-Gruppen, NRR-Gruppen tragen, wobei R einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, anzuführen. Ferner können weitere, dem Fachmann bekannte, Entwicklerkomponenten einzeln oder im Gemisch Verwendung finden.

Kupplerkomponenten (Oxidationsfarbstoffvorprodukte), wie z.B.  $\alpha$ -Naphthol, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Methylresorcin, m-Aminophenol, o-Aminophenol, m-Phenylendiamin, 1,5-bzw. 2,7-Dihydroxynaphthalin, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 3-Amino-2,4-dichlorphenol, 2-Amino-4-hydroxyethylaminoanisol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Diaminopyridin bzw. Derivate der genannten Verbindungen, können eingesetzt werden. Auch weitere, dem Fachmann bekannte Kupplerkomponenten sind einzeln oder im Gemisch einsetzbar.

Darüber hinaus können die Haarfärbemittel auf Oxidationsfarbstoffbasis gegebenenfalls übliche direktaufziehende Haarfarbstoffe, wie z.B. 4-Hydroxypropylamino-3-nitrophenol, HC Red No. 3, 4-Amino-3-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, HC Blue No. 2, HC Yellow No. 2, HC Blue No. 12, HC Yellow No. 12, HC Red No. 13, HC Red No. 3, HC Yellow No. 6, HC Red No. 10, und/oder weitere, dem Fachmann bekannte, direktziehende Farbstoffe einzeln oder im Gemisch enthalten, falls dies zur Erzielung gewisser Farbnuancen

## 5

erforderlich ist. Zu den direktziehenden Haarfarbstoffen gehören ebenfalls synthetisch hergestellte oder extrahierte Naturfarbstoffe, wie z.B. Indigo ([2,2'-Biindolin]-3,3'-dion), Maclurin (2,3',4,4',6-Pentahydroxybenzophenon), Brasilin (C.I. Natural Red 24), Hämatoxylin, Alizarin (1,2-Dihydroxyanthrachinon), Juglon (5-Hydroxy-1,4-naphthochinon), Curcumin (2,3,4,6-Tetrahydroxy-5H-benzocyclo-6,8-heptadien-5-on), Carminsäure (C.I. Natural Red 4), oder deren chemisch abgewandelten Derivate.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung für die Erzielung der dort angegebenen Farbnancen sind in der Tabelle II aufgeführt, wobei die bevorzugten Kombinationen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten und gegebenenfalls direktziehenden Farbstoffen in einer Menge von ca. 0,1 bis 25 Gew.-% und Serin als Pflegestoff in einer Menge von 0.5 bis 2.5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des kosmetischen Trägers, enthalten sind. Die in Tabelle II aufgeführten Zahlen geben die Gew.-%-Bereiche der Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. Direktzieher wieder, die mit folgenden Abkürzungen codiert sind:

Entwickler:	A-1	p-Toluyldiamin
	A-2	4-Amino-m-cresol
Kuppler:	B-1	Resorcin
	B-2	$\alpha$ -Naphthol
	B-3	2-Methylresorcin
	B-4	m-Aminophenol
	B-5	4-Chlorresorcin
	B-6	4-Amino-2-hydroxytoluol
	B-7	2-Amino-4-hydroxyethylamino-anisol
	B-8	2-Amino-3-hydroxypyridin
Direktzieher:	C-1	4-Hydroxypropylamino-2-nitro-phenol
	C-2	HC Red No. 3
	C-3	4-Amino-3-nitrophenol
	C-4	2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol

Tabelle II

Nuance/Farbstoff	A-1	A-2	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	C-1	C-2	C-3	C-4
schwarz	4-10		0.1-2			0.1-2			2-8					
dunkelbraun	3-8		1-4			0.1-2			0.1-2	0.01-2				
mittelbraun	0.3-3		0.01-2			0.01-2			0.01-2					
hellbraun	1-4		0.01-2		0.01-2	0.01-2								
dunkelblond	1-4		0.01-2		0.01-2	0.01-2								
mittelblond	0.1-3		0.01-2		0.01-2	0.01-2								
hellblond	0.1-3		0.01-2		0.01-2	0.01-2	0.01-2							
aubergine	0.1-3							0.01-2		0.01-2	0.01-2			
mokkabraun	0.05-4	0.01-2		0.01-2				0.05-2				0.01-2		
goldmokka	0.1-3		0.01-2		0.01-2	0.01-2								0.01-2
brazil	0.1-4	0.01-2		0.01-2		0.01-2		0.02-2		0.02-2	0.01-2			
rothuche	0.01-2	0.01-2	0.01-2					0.02-2		0.02-2	0.02-3			0.01-2
dunkelgoldblond	0.02-2	0.2-3	0.01-2					0.1-3		0.01-2				0.01-2
rotkupfer	0.02-2	0.01-2						0.01-2		0.01-2	0.01-2	0.01-2		0.01-2
haselnuß	0.01-4	0.1-3	0.01-2					0.01-3		0.01-2				0.01-2
kupferbraun	0.01-2	0.01-2	0.01-2					0.01-2		0.01-2	0.01-2		0.01-2	
hellkupfer	0.01-2				0.01-1					0.01-1				0.01-2



## 7

Die Zusammensetzungen der Haarfärbemittel stellen eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche kosmetischen Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen, Gelen oder Schaumaerosolen sind z.B. Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol und Isopropanol, Glykole, Glycerin und Glykolether wie Propylenglykol, weitere Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren.

Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0.5 bis 30 Gew.-%, während die Verdicker in einer Menge von etwa 0.1 bis 25 Gew.-% in den Zubereitungen enthalten sein können.

Je nach Zusammensetzung können die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weisen sie einen pH-Wert im Bereich zwischen 6 und 12 auf, wobei die Einstellung mit Ammoniak, organischen Aminen, wie Monoethanolamin und Triethanolamin oder auch anorganischen Basen, wie Natrium- und Kaliumhydroxyd, erfolgen kann. Die bevorzugte Variante des Haarfärbemittels weist vor Zusatz von wäßrigen Oxidationsmittel-Lösungen einen pH-Bereich zwischen 7 und 8 auf, während es nach 1:1 (w/w) Vermischung mit einer wäßrigen Oxidationsmittel-Lösung als gebrauchsfertiges Haarfärbegel einen pH-Wert von 6.5 bis 7.2 aufweist.

Bei Verfahren zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man die Färbemittel dieser Erfindung, welche eine Kombination von mindestens einer in der Haarfärbung bekannten Entwicklersubstanz mit mindestens einer Kupplersubstanz sowie den Pflegestoffen gemäß Erfindung, nämlich 0.01 Gew.-% bis 10 Gew.-% Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und gegebenenfalls einen oder mehrere weitere Pflegestoffe, und gegebenenfalls zusätzlich direkt-aufziehende Farbstoffe enthalten, kurz vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt dieses Gemisch auf das Haar auf. Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid, beispielsweise als 6%ige wäßrige Lösung und dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsverbindungen mit Kaliumperoxodisulfat in Betracht. Die oxidative Entwicklung der Färbung kann aber grundsätzlich auch mit Luftsauerstoff erfolgen. Die Anwendungstemperaturen bewegen sich dabei im Bereich von 15 bis 40

°C. Nach einer Einwirkdauer von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel vom gefärbten Haar durch Spülen entfernt. Hiernach kann das Haar mit einem Shampoo nachgewaschen werden.

Durch den/die im Haarfärbemittel der Erfindung enthaltenen Pflegestoff(e) gemäß der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 werden dem Haar schon während und nach dem Färbvorgang neben verbesserter Kämmbarkeit, verbessertem Griff, erhöhtem Glanz und verbessertem Farbausgleich zusätzlich überraschend vorteilhafte Eigenschaften in Form von einer meßbaren, bleibenden Strukturstabilisierung verliehen.

Die vorteilhaften Eigenschaften der mit dem Haarfärbemittel der Erfindung gefärbten Humanhaare wurden durch die folgenden Prüfungen ermittelt:

*1. HP-DSC (High Pressure Differential Scanning Calorimetry)*

Thermoanalytische Untersuchungen eignen sich besonders zur Charakterisierung von Zweiphasensystemen, zu denen die Humanhaare als Faserkeratine mit ihrem kristallinen  $\alpha$ -Helix-Anteil und amorphen Matrix-Anteil ebenfalls gehören. Auf der einen Seite können Glasübergänge und Alterungsverhalten der amorphen Matrix untersucht werden, auf der anderen Seite liefert das Schmelzverhalten der kristallinen, helicalen Phase wichtige Erkenntnisse. Thermoanalytische Untersuchungen sind erstmals 1899 beschrieben (W.C. Roberts-Austen, Proc. Inst. Mech. Eng., London 1899, Seite 35ff.), erste Differenzthermoanalysen (DTA) an Proteinfasern wurden Ende der fünfziger Jahre durchgeführt (F. Schwenker, J.H. Dusenbury, Text. Res. J. 1963, 30, Seite 800ff.; W.D. Felix, M.A. McDowall, H. Eyring, ibid. 1963, 33, Seite 465ff.). In den folgenden Jahren sind unterschiedliche thermoanalytische Meßverfahren, wie DTA, HP-DTA (High Pressure, Hochdruck-DTA) und DSC (Differential Scanning Calorimetry, Dynamische Differenz-Kalorimetrie), an Keratinfasern angewendet worden (G. Ebert, F.H. Müller, Proc. Int. Wool Text. Res. Conf., Cirtel, Paris 1965, 4, Seite 487ff.; G. Ebert, J. Wendorff, Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere 1967, 216/217, Seite 277ff.; M. Spei, R. Holzem, Colloid and Polymer Sci. 1987, 265, Seite 965ff.; M. Spei, R. Holzem, Mell. Text. 1987, 68, Seite 923ff.; A.R. Haly, J.W. Snaith, Text. Res. J. 1967, 37, Seite 898ff.; J.S. Crighton, E.R. Hole, Proc. 7th Int. Wool Text. Res. Conf. 1985, Vol. I, Seite 283; J.S. Crighton, W.M. Findon, Proc. 6th Int. Wool Text. Res. Conf., Pretoria 1980, Vol. V, Seite 235ff.), um z.B. das Phänomen der Superkontraktion,  $\alpha$ - $\beta$ -Phasenübergänge der Helices oder Denaturierungsvorgänge zu untersuchen. In jüngster Zeit wird, insbesondere am Deutschen Wollforschungsinstitut in Aachen (F.J. Wortmann, H. Deutz, J. Appl. Polym. Sci. 1993, 48, Seite 137ff.), die Methode der HP-DSC zur Untersuchung von Keratinfasern genutzt, die die Probleme mit pyrolytischen Effekten, wie sie bei der konventionellen DSC auftreten, und Probleme mit der Datenerfassung und -interpretation, wie sie die DTA birgt, abschließt. Dabei werden DSC-Messungen an Keratinen durchgeführt, die mit Wasser in kom-

## 9

merziell erhältlichen, druckfesten Meßkapseln eingeschlossen sind. Im Keratin-Wasser-System entwickelt sich beim Erhitzen oberhalb von 100 °C in der verkapselten Stahliegeln ein Wasserdampfhochdruck, woraus sich die HP-DSC Analyse ableitet. Der gravierende Unterschied der HP-DSC-Thermogramme von Humanhaaren im Vergleich zu normalen DSC-Thermogrammen ist der, daß die endothermen Peaks, die den Umwandlungspunkt und Umwandlungsenthalpie wiedergeben, hier um ca. 90 °C zu niedrigeren Temperaturen verschoben sind. Das rührt daher, daß das Wasser nach Diffusion in die Haarfaser durch Schwächung und Spaltung von Wasserstoffbrücken- und Salzbindungen die Proteinstabilität vermindert und so die "Verleimungstemperatur" der Keratine herabsetzt. Werden durch das superkontrahierende Agens wie Wasser nur Wasserstoffbrücken und Salzbrücken gelöst, so ist der thermische Effekt reversibel (Superkontaktion). Der Vorgang wird jedoch irreversibel, sobald auch kovalente Bindungen, wie z.B. Disulfidbrücken, gespalten werden. Dies tritt ein, wenn man Humanhaarfasern in druckfesten Kapseln mit Wasser auf über 150 °C erhitzt. Die irreversible Umwandlung, interpretiert als Übergang der  $\alpha$ -helicalen Bereiche in den Proteinen in einen ungeordneten Zustand, resultiert in endothermen Peaks, wobei die Peaklage den Umwandlungs- oder auch Schmelzpunkt und die Peakfläche die Umwandlungs- oder Schmelzenthalpie wiedergibt.

Unter Verwendung der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DSC) können demnach strukturelle sowie chemische Zustände und Veränderungen in Faserkeratinen und insbesondere in Humanhaaren erfaßt werden. Unter genau definierten Versuchsbedingungen kann man bei Humanhaaren die kalorimetrisch erfaßbaren Vorgänge anhand von Thermogrammen aufzeichnen und sie bezüglich der Peaklagen, -strukturen und -flächen als Indikator für die Beeinflussung von Ordnungs-Unordnungsübergängen durch Änderung innerer und/oder äußerer Parameter, hervorgerufen z.B. durch kosmetische Behandlung der Haare, verwenden. D.h. aus den im Thermogramm von Humanhaaren aufgezeichneten endothermen Peaks lassen sich aufgrund von Peaklage (Umwandlungspunkt) und Peakfläche (Umwandlungsenthalpie) Aussagen über Festigkeit bzw. Schädigung der Humanhaarfaser treffen.

Ausführliche Untersuchungen bezüglich des Cystingehaltes auf die Denaturierung der  $\alpha$ -Helices in Keratinen haben z.B. gezeigt, daß die Schmelztemperatur (Übergangstemperatur) des Keratins linear mit dem Cystingehalt ansteigt. Die erhöhte Stabilität des Matrixbereichs aufgrund des höheren Vernetzungsgrades des erhöhten Anteils an Disulfidbrücken in der Matrix führt dazu, daß Umwandlung der in diese Matrix eingebetteten Helices erschwert wird und resultiert somit in einer Schmelztemperatur-Erhöhung. Umgekehrt kann in der Regel eine Schmelzpunkts- und vor allem Schmelzenthalpieerniedrigung bei durch Dauerwelle oder Bleichung bzw. Färbung behandelten Humanhaaren beobachtet werden (H. Deutz, Doktorarbeit, RWTH Aachen 1993).

## 10

Der/die in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln enthaltene(n) Pflegestoff(e), wie z.B. Serin, dringen in das Haar ein und bilden aufgrund ihres polaren Charakters zusätzliche Wasserstoffbrücken- und Salzbindungen in der Matrix aus, was wiederum zu einer erhöhten Stabilität gegenüber Deformierung führt und somit eine generelle Strukturstabilisierung des Haares bewirkt. Dies wird in thermoanalytischen Untersuchungen an den mit erfindungsgemäßen Färbemitteln behandelten Humanhaaren durch eine Verschiebung des Umwandlungs- bzw. Schmelzpunktes der Humanhaarfasern zu höheren Temperaturen hin ersichtlich.

2. Darüber hinaus wird die durch die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel hervorgerufene Strukturstabilisierung durch dem Fachmann bekannte Zug-Dehnungs-Messungen an den entsprechend gefärbten Humanhaaren belegt.

3. Weiterhin wird die durch die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel hervorgerufene Strukturstabilisierung durch den sogenannten Ermüdungstest nachgewiesen. Dabei werden die zu untersuchenden Humanhaare nach Konditionierung bei 21 °C und 65 % RH einzeln am oberen Ende an einer Plattform eingespannt und am unteren Ende mit einem Gewicht (30 bis 40 g) versehen, so daß es gerade am Boden aufliegt. Die Plattform hebt sich in vertikaler Richtung auf und nieder, so daß die Haarfasern abwechselnd be- und entlastet werden. Es werden normalerweise 100 000 Cyclen mit einer Frequenz von 1 Cyclus/Sekunde durchgeführt und die Überlebensrate ermittelt. Aus dieser Überlebensrate wird die Stabilität der Fasern relativ zueinander ermittelt.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele verdeutlicht :

Beispiel 1*Oxidationshaarfarbe in Cremeform*

p-Toluyldiamin	1,85 g
m-Aminophenol	0,25 g
Resorcin	0,65 g
2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)- aminoanisol	0,05 g
Laurylalkoholdiglykoethersulfat, Natriumsalz (28%ige Lsg.)	5,00 g
Cetylalkohol	10,00 g
Myristylalkohol	6,00 g
Ölsäure	1,00 g
Ammoniak, 25%ig	8,00 g
Natriumdithionit	0,40 g

11

L-Serin		2,00 g
Wasser	add.	100,00 g

50 g der vorstehend genannten Creme wird als Haarfärbemittel kurz vor dem Gebrauch mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6 Gew.-%) gemischt. Man läßt das Gemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur auf 50 % ergraute Naturhaare einwirken. Danach wird das Haarfärbemittel ausgespült, das Haar shampooiert und getrocknet. Es hat einen gleichmäßigen, farbsatten mittelbraunen Ton erhalten.

Daß die im Haarfärbemittel nach Beispiel 1 enthaltenen, erfindungsgemäßen Pflegestoffe im Haar schon während des Färbvorganges eine deutliche und bleibende Strukturstabilisierung bewirken, geht aus folgenden Untersuchungen hervor:

Es wurden strapazierte Humanhaarsträhnen A und B wie folgt behandelt:

- A: Färbung mit einer 1:1 Mischung aus Färbecreme nach Beispiel 1 und Wasserstoffperoxidlösung (6 Gew.-%) für 30 Minuten bei Raumtemperatur und anschließendes Ausspülen und Trocknen
- B: Färbung mit einer 1:1 Mischung aus Färbecreme nach Beispiel 1 und Wasserstoffperoxidlösung (6 Gew.-%) für 30 Minuten bei Raumtemperatur, jedoch ohne Zusatz der Pflegestoffe gemäß Anspruch 1 bis 28, in diesem Beispiel L-Serin, und anschließendes Ausspülen und Trocknen

An den, wie oben ausgeführt, gefärbten Humanhaarsträhnen A und B wurden thermoanalytische Untersuchungen vorgenommen. Diese ergaben für Strähne A gegenüber Strähne B einen signifikant erhöhten Schmelzpunkt.

## Beispiel 2

### **Haartönungsmittel**

HC Red No. 3	0,75 g
HC Yellow No. 2	0,20 g
4-(3-Hydroxypropylamino)-3-nitrophenol	0,20 g
Hydroxyethylcellulose	0,90 g
Monoäthanolaminlaurylsulfat	5,00 g
Cetylalkohol	1,00 g
D/L-Serin	1,00 g
L-Tyrosin	1,00 g

12

Ethyldiglykol		5,00 g
Wasser	add.	100,00 g

Dunkelblondes Naturhaar wird 30 Minuten bei 35°C mit der Lösung aus Beispiel 2 behandelt, danach mit Wasser gespült und anschließend getrocknet. Das Haar hat einen intensiven leuchtenden Rotton erhalten.

Daß die im Haarfärbemittel nach Beispiel 2 enthaltenen, erfindungsgemäßen Pflegestoffe im Haar schon während des Tönungsvorganges eine deutliche und bleibende Strukturstabilisierung bewirken, geht aus folgenden Untersuchungen hervor:

Es wurden strapazierte, dunkelblonde Humanhaarsträhnen A und B wie folgt behandelt:

- A: Tönung mit der in Beispiel 2 aufgeführten Lösung für 30 Minuten bei 35 °C und anschließendes Ausspülen und Trocknen
- B: Tönung mit der in Beispiel 2 aufgeführten Lösung für 30 Minuten bei 35 °C, jedoch ohne Zusatz der Pflegestoffe gemäß Anspruch 1 bis 28, in diesem Beispiel D/L-Serin und L-Tyrosin, und anschließendes Ausspülen und Trocknen

An den, wie oben ausgeführt, getönten Humanhaarsträhnen A und B wurden sowohl thermoanalytische Untersuchungen als auch Zug-Dehnungs-Messungen vorgenommen.

Die thermoanalytischen Untersuchungen ergaben für Strähne A gegenüber Strähne B einen signifikant erhöhten Schmelzpunkt. Die Zug-Dehnungs-Messungen ergaben für Strähne A gegenüber Strähne B eine signifikant verbesserte Festigkeit.

### Beispiel 3

#### *Oxidationshaarfarbe in Cremeform*

p-Phenylendiamin	0,75 g
Resorcin	0,28 g
o-Aminophenol	0,01 g
m-Aminophenol	0,07 g
2,6-Diaminopyridin	0,02 g
p-Amino-o-cresol	0,01 g
m-Phenylendiamin	0,01 g
1,2-Propylenglycol	10,00 g
Polyethylenglycolcocosamin	7,00 g

## 43

Isopropanol	10,00 g
Cocamide DEA	20,00 g
Ölsäure	8,00 g
Natrimsulfit	0,20 g
EDTA	0,20 g
Ammoniak, 25 %ig	6,00 g
D/L-Serin	1,00 g
L-Lysin	1,00 g
Wasser	add. 100,00 g

50 g der vorstehend genannten Creme werden kurz vor Gebrauch mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6 Gew.-%) gemischt. Man läßt das Gemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur auf 50 % ergrautes Haar einwirken. Anschließend wird das Färbemittel ausgespült und das Haar shampooiert und getrocknet. Es hat einen gleichmäßigen hellaschbraunen Farbton erhalten.

Daß die im Haarfärbemittel nach Beispiel 3 enthaltenen, erfindungsgemäßen Pflegestoffe im Haar schon während des Färbvorganges eine deutliche und bleibende Strukturstabilisierung bewirken, geht aus folgenden Untersuchungen hervor:

Es wurden strapazierte Humanhaarsträhnen A und B wie folgt behandelt:

- A: Färbung mit einer 1:1 Mischung aus Färbecreme nach Beispiel 3 und Wasserstoffperoxidlösung (6 Gew.-%) für 30 Minuten bei Raumtemperatur und anschließendes Ausspülen und Trocknen
- B: Färbung mit einer 1:1 Mischung aus Färbecreme nach Beispiel 1 und Wasserstoffperoxidlösung (6 Gew.-%) für 30 Minuten bei Raumtemperatur, jedoch ohne Zusatz der Pflegestoffe gemäß Anspruch 1 bis 28, in diesem Beispiel D/L-Serin und L-Lysin, und anschließendes Ausspülen und Trocknen

An den, wie oben ausgeführt, gefärbten Humanhaarsträhnen A und B wurden sowohl thermoanalytische Untersuchungen als auch Zug-Dehnungs-Messungen vorgenommen.

Die thermoanalytischen Untersuchungen ergaben für Strähne A gegenüber Strähne B einen signifikant erhöhten Schmelzpunkt. Die Zug-Dehnungs-Messungen ergaben für Strähne A gegenüber Strähne B eine signifikant verbesserte Festigkeit.

14

Beispiel 4*Oxidationshaarfarbe in Gelform*

p-Toluylendiamin	0,20 g
4-Amino-m-cresol	1,00 g
Resorcin	0,09 g
4-Amino-2-hydroxytoluol	1,00 g
2-Amino-3-hydroxypyridin	0,10 g
2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol	0,05 g
Polyacrylsäure, Ammoniumsalz, 10 %ig	15,00 g
Cetylstearylalkohol	8,00 g
Cetylstearylsulfat, Natriumsalz	1,00 g
PEG 40 Rizinusöl	1,00 g
Dinatriumlaureth-5-sulfosuccinat	
(Lanolinsulfosuccinat)	4,00 g
Natriumsulfit	0,20 g
Monoethanolamin	0,30 g
L-Lysin	2,00 g
Wasser	add. 100,00 g

50 g des vorstehend genannten Gels werden kurz vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3 Gew.-%) vermischt und gleichmäßig auf mittelblondes Naturhaar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei Raumtemperatur wird das Haarfärbegel ausgespült, das Haar shampooiert und getrocknet. Es hat einen gleichmäßigen haselnußbraunen Farbton erhalten.

Daß die im Haarfärbemittel nach Beispiel 4 enthaltenen, erfindungsgemäßen Pflegestoffe im Haar schon während des Färbvorganges eine deutliche und bleibende Strukturstabilisierung bewirken, geht aus folgenden Untersuchungen hervor:

Es wurden strapazierte Humanhaarsträhnen A und B wie folgt behandelt:

- A: Färbung mit einer 1:1 Mischung aus Färbegel nach Beispiel 4 und Wasserstoffperoxidlösung (3 Gew.-%) für 30 Minuten bei Raumtemperatur und anschließendes Ausspülen und Trocknen
- B: Färbung mit einer 1:1 Mischung aus Färbegel nach Beispiel 4 und Wasserstoffperoxidlösung (3 Gew.-%) für 30 Minuten bei Raumtemperatur, jedoch ohne Zusatz der Pflegestoffe gemäß Anspruch 1 bis 28, in diesem Beispiel L-Lysin, und anschließendes Ausspülen und Trocknen



## 15

An den, wie oben ausgeführt, gefärbten Humanhaarsträhnen A und B wurden thermoanalytische Untersuchungen durchgeführt. Diese ergaben für Strähne A gegenüber Strähne B einen signifikant erhöhten Schmelzpunkt.

Beispiel 5*Oxidationshaarfarbe in Cremeform*

p-Toluylendiamin	0,50 g
Resorcin	0,15 g
2-Methylresorcin	0,06 g
m-Aminophenol	0,50 g
Polyacrylsäure, Ammoniumsalz, 1 %ig	17,00 g
Cocamidopropyl Betain	18,00 g
EDTA	0,30 g
Cetylalkohol	2,00 g
Fettalkoholpolyglycolether	7,00 g
Myristylalkohol	1,50 g
KOH, 50 %ig	0,50 g
Natriumdithionit	0,30 g
D/L-Serin	0,50 g
L-Threonin	0,50 g
Wasser	add. 100,00 g

35 g des vorstehend genannten Gels werden kurz vor der Anwendung mit 70 g Wasserstoffperoxidlösung (1.5 Gew.-%) vermischt und nach der Auftragung 30 Minuten bei Raumtemperatur auf dem Haar belassen. Anschließend wird das Haarfärbegel ausgespült, das Haar shampooiert und getrocknet. Es hat einen mittelblonden Farbton erhalten.

Daß die im Haarfärbemittel nach Beispiel 5 enthaltenen, erfindungsgemäßen Pflegestoffe im Haar schon während des Färbvorganges eine deutliche und bleibende Strukturstabilisierung bewirken, geht aus folgenden Untersuchungen hervor:

Es wurden leicht strapazierte Humanhaarsträhnen A und B wie folgt behandelt:

A: Färbung mit einer 1:2 Mischung aus Färbegel nach Beispiel 5 und Wasserstoffperoxidlösung (1.5 Gew.-%) für 30 Minuten bei Raumtemperatur und anschließendes Ausspülen und Trocknen

B: Färbung mit einer 1:2 Mischung aus Färbegel nach Beispiel 5 und Wasser-

**16**

stoffperoxidlösung (1.5 Gew.-%) für 30 Minuten bei Raumtemperatur, jedoch ohne Zusatz der Pflegestoffe gemäß Anspruch 1 bis 28, in diesem Beispiel D/L-Serin und L-Threonin, und anschließendes Ausspülen und Trocknen

An den, wie oben ausgeführt, gefärbten Humanhaarsträhnen A und B wurden sowohl thermoanalytische Untersuchungen als auch Zug-Dehnungs-Messungen vorgenommen.

Die thermoanalytischen Untersuchungen ergaben für Strähne A gegenüber Strähne B einen signifikant erhöhten Schmelzpunkt. Die Zug-Dehnungs-Messungen ergaben für Strähne A gegenüber Strähne B eine signifikant verbesserte Festigkeit.

**Beispiel 6*****Oxidationshaarfarbe in Gelform***

p-Toluyldiamin	0,85 g
Resorcin	0,30 g
2-Methylresorcin	0,08 g
m-Aminophenol	0,07 g
Polyacrylsäure, Ammoniumsalz, 10 %ig	15,00 g
Cetylstearylalkohol	8,00 g
Cetylstearylsulfat, Natriumsalz	1,00 g
PEG 40 Rizinusöl	1,00 g
Dinatriumlaureth-5-sulfosuccinat	
(Lanolinsulfosuccinat)	4,00 g
Natriumsulfit	0,20 g
Monoethanolamin	0,30 g
D/L-Serin	2,00 g
Wasser	
add.	100,00 g

50 g des vorstehend genannten Gels werden kurz vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (1.5 Gew.-%) vermischt und gleichmäßig auf 50 % ergrautes Naturhaar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei Raumtemperatur wird das Haarfärbegel ausgespült, das Haar shampooiert und getrocknet. Es hat einen gleichmäßigen dunkelblonden Farbton erhalten.

Daß die im Haarfärbemittel nach Beispiel 6 enthaltenen, erfindungsgemäßen Pflegestoffe im Haar schon während des Färbvorganges eine deutliche und bleibende Strukturstabilisierung bewirken, geht aus folgenden Untersuchungen hervor:

17

Es wurden leicht strapazierte Humanhaarsträhnen A und B wie folgt behandelt:

- A: Färbung mit einer 1:1 Mischung aus Färbegel nach Beispiel 6 und Wasserstoffperoxidlösung (1.5 Gew.-%) für 30 Minuten bei Raumtemperatur und anschließendes Ausspülen und Trocknen
- B: Färbung mit einer 1:1 Mischung aus Färbegel nach Beispiel 6 und Wasserstoffperoxidlösung (1.5 Gew.-%) für 30 Minuten bei Raumtemperatur, jedoch ohne Zusatz der Pflegestoffe gemäß Anspruch 1 bis 28, in diesem Beispiel D/L-Serin, und anschließendes Ausspülen und Trocknen

An den, wie oben ausgeführt, gefärbten Humanhaarsträhnen A und B wurden thermoanalytische Untersuchungen, Zug-Dehnungs-Messungen und Ermüdungstests durchgeführt.

Die thermoanalytischen Untersuchungen ergaben für Strähne A gegenüber Strähne B einen signifikant erhöhten Schmelzpunkt. Die Zug-Dehnungs-Messungen ergaben für Strähne A gegenüber Strähne B eine signifikant verbesserte Festigkeit. Der Ermüdungstest zeigte für Strähne A gegenüber Strähne B eine signifikant höhere Überlebensrate.

#### Beispiel 7

##### *Oxidationshaarfarbe in Gelform*

p-Toluylendiamin	8,55 g
Resorcin	1,00 g
m-Aminophenol	0,20 g
2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-aminoanisol	6,07 g
Polyacrylsäure, Ammoniumsalz, 10 %ig	15,00 g
Cetylstearylalkohol	8,00 g
Cetylstearylsulfat, Natriumsalz	1,00 g
PEG 40 Rizinusöl	1,00 g
Dinatriumlaureth-5-sulfosuccinat	
(Lanolinsulfosuccinat)	4,00 g
Natriumsulfit	0,20 g
Monoethanolamin	0,30 g
L-Serin	1,00 g
L-Tryptophan	1,00 g
Wasser	add. 100,00 g

## 18

50 g des vorstehend genannten Gels werden kurz vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3 Gew.-%) vermischt und gleichmäßig auf 50 % ergrautes Naturhaar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei Raumtemperatur wird das Haarfärbegel ausgespült, das Haar shampooiert und getrocknet. Es hat einen gleichmäßigen tiefschwarzen Farbton erhalten.

Daß die im Haarfärbemittel nach Beispiel 7 enthaltenen, erfindungsgemäßen Pflegestoffe im Haar schon während des Färbvorganges eine deutliche und bleibende Strukturstabilisierung bewirken, geht aus folgenden Untersuchungen hervor:

Es wurden strapazierte Humanhaarsträhnen A und B wie folgt behandelt:

- A: Färbung mit einer 1:1 Mischung aus Färbegel nach Beispiel 7 und Wasserstoffperoxidlösung (3 Gew.-%) für 30 Minuten bei Raumtemperatur und anschließendes Ausspülen und Trocknen
- B: Färbung mit einer 1:1 Mischung aus Färbegel nach Beispiel 7 und Wasserstoffperoxidlösung (3 Gew.-%) für 30 Minuten bei Raumtemperatur, jedoch ohne Zusatz der Pflegestoffe gemäß Anspruch 1 bis 28, in diesem Beispiel L-Serin und L-Tryptophan, und anschließendes Ausspülen und Trocknen

An den, wie oben ausgeführt, gefärbten Humanhaarsträhnen A und B wurden thermoanalytische Untersuchungen vorgenommen. Diese ergaben für Strähne A gegenüber Strähne B einen signifikant erhöhten Schmelzpunkt.

Beispiel 8*Oxidationshaarfarbe in Cremeform*

p-Toluyldiamin	0,18 g
2-Methylresorcin	0,09 g
2-Amino-3-hydroxypyridin	0,03 g
2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol	0,10 g
Polyacrylsäure, Ammoniumsalz, 1 %ig	17,00 g
Cocamidopropyl Betain	18,00 g
EDTA	0,30 g
Cetylalkohol	2,00 g
Fettalkoholpolyglycolether	7,00 g
Myristylalkohol	1,50 g
KOH, 50 %ig	0,50 g

19

Natriumdithionit		0,30 g
L-Lysin		1,00 g
L-Threonin		0,50 g
Wasser	add.	100,00 g

35 g des vorstehend genannten Gels werden kurz vor der Anwendung mit 70 g Wasserstoffperoxidlösung (1.5 Gew-%) vermischt und nach der Auftragung 30 Minuten bei Raumtemperatur auf dem hellblonden, ergrauten Haar belassen. Anschließend wird das Haarfärbegel ausgespült, das Haar shampooiert und getrocknet. Es hat einen hellkupfernen Farbton erhalten.

Daß die im Haarfärbemittel nach Beispiel 8 enthaltenen, erfindungsgemäßen Pflegestoffe im Haar schon während des Färbvorganges eine deutliche und bleibende Strukturstabilisierung bewirken, geht aus folgenden Untersuchungen hervor:

Es wurden strapazierte Humanhaarsträhnen A und B wie folgt behandelt:

- A: Färbung mit einer 1:2 Mischung aus Färbegel nach Beispiel 8 und Wasserstoffperoxidlösung (1.5 Gew-%) für 30 Minuten bei Raumtemperatur und anschließendes Ausspülen und Trocknen
- B: Färbung mit einer 1:2 Mischung aus Färbegel nach Beispiel 8 und Wasserstoffperoxidlösung (1.5 Gew-%) für 30 Minuten bei Raumtemperatur, jedoch ohne Zusatz der Pflegestoffe gemäß Anspruch 1 bis 28, in diesem Beispiel L-Lysin und L-Threonin, und anschließendes Ausspülen und Trocknen

An den, wie oben ausgeführt, gefärbten Humanhaarsträhnen A und B wurden thermoanalytische Untersuchungen vorgenommen. Diese ergaben für Strähne A gegenüber Strähne B einen signifikant erhöhten Schmelzpunkt.

#### Beispiel 9

##### *Oxidationshaarfarbe in Gelform*

p-Toluyldiamin	0,91 g
4-Amino-2-hydroxytoluol	0,40 g
4-Amino-2-hydroxypyridin	0,08 g
4-Hydroxypropylamino-2-nitrophenol	0,25 g
Polyacrylsäure, Ammoniumsalz, 10 %ig	15,00 g
Cetylstearylalkohol	8,00 g

20

Cetylstearylsulfat, Natriumsalz	1,00 g
PEG 40 Rizinusöl	1,00 g
Dinatriumlaureth-5-sulfosuccinat (Lanolinsulfosuccinat)	4,00 g
Natriumsulfit	0,20 g
Monoethanolamin	0,30 g
L-Serin	1,00 g
Wasser	add. 100,00 g

50 g des vorstehend genannten Gels werden kurz vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3 Gew.-%) vermischt und gleichmäßig auf 50 % ergrautes mittelbraunes Naturhaar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei Raumtemperatur wird das Haarfärbegel ausgespült, das Haar shampooiert und getrocknet. Es hat einen gleichmäßigen auberginefarbenen Ton erhalten.

Daß die im Haarfärbemittel nach Beispiel 9 enthaltenen, erfindungsgemäßen Pflegestoffe im Haar schon während des Färbvorganges eine deutliche und bleibende Strukturstabilisierung bewirken, geht aus folgenden Untersuchungen hervor:

Es wurden strapazierte Humanhaarsträhnen A und B wie folgt behandelt:

- A: Färbung mit einer 1:1 Mischung aus Färbegel nach Beispiel 9 und Wasserstoffperoxidlösung (3 Gew.-%) für 30 Minuten bei Raumtemperatur und anschließendes Ausspülen und Trocknen
- B: Färbung mit einer 1:1 Mischung aus Färbegel nach Beispiel 9 und Wasserstoffperoxidlösung (3 Gew.-%) für 30 Minuten bei Raumtemperatur, jedoch ohne Zusatz der Pflegestoffe gemäß Anspruch 1 bis 28, in diesem Beispiel L-Serin, und anschließendes Ausspülen und Trocknen

An den, wie oben ausgeführt, gefärbten Humanhaarsträhnen A und B wurden thermoanalytische Untersuchungen vorgenommen. Diese ergaben für Strähne A gegenüber Strähne B einen signifikant erhöhten Schmelzpunkt.

#### Beispiel 10

##### *Oxidationshaarfarbe in Gelform*

p-Toluyldiamin	0,85 g
Resorcin	0,30 g
2-Methylresorcin	0,08 g

## 21

m-Aminophenol	0,07 g
Polyacrylsäure, Ammoniumsalz, 10 %ig	15,00 g
Cetylstearylalkohol	8,00 g
Cetylstearylsulfat, Natriumsalz	1,00 g
PEG 40 Rizinusöl	1,00 g
Dinatriumlaureth-5-sulfosuccinat	
(Lanolinsulfosuccinat)	4,00 g
Natriumsulfit	0,20 g
Monoethanolamin	0,30 g
L-Serin	1,00 g
L-Histidin	0,50 g
Wasser	add. 100,00 g

50 g des vorstehend genannten Gels werden kurz vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (1.5 Gew.-%) vermischt und gleichmäßig auf 50 % ergrautes Naturhaar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei Raumtemperatur wird das Haarfärbegel ausgespült, das Haar shampooiert und getrocknet. Es hat einen gleichmäßigen dunkelblonden Farbton erhalten.

Daß die im Haarfärbemittel nach Beispiel 10 enthaltenen Wirksubstanzen im Haar schon während des Färbvorganges eine deutliche und bleibende Strukturstabilisierung bewirken, geht aus folgenden Untersuchungen hervor:

Es wurden strapazierte Humanhaarsträhnen A und B wie folgt behandelt:

- A: Färbung mit einer 1:1 Mischung aus Färbegel nach Beispiel 10 und Wasserstoffperoxidlösung (1.5 Gew.-%) für 30 Minuten bei Raumtemperatur und anschließendes Ausspülen und Trocknen
- B: Färbung mit einer 1:1 Mischung aus Färbegel nach Beispiel 10 und Wasserstoffperoxidlösung (1.5 Gew.-%) für 30 Minuten bei Raumtemperatur, jedoch ohne Zusatz der Pflegestoffe gemäß Anspruch 1 bis 28, in diesem Beispiel L-Serin und L-Histidin, und anschließendes Ausspülen und Trocknen

An den, wie oben ausgeführt, gefärbten Humanhaarsträhnen A und B wurden sowohl thermoanalytische Untersuchungen als auch Zug-Dehnungs-Messungen vorgenommen.

Die thermoanalytischen Untersuchungen ergaben für Strähne A gegenüber Strähne B einen signifikant erhöhten Schmelzpunkt. Die Zug-Dehnungs-Messungen ergaben für Strähne A gegenüber Strähne B eine signifikant verbesserte Festigkeit.

Beispiele 11 bis 15

Die Beispiele 11 bis 15 entsprechen den Beispielen 1 bis 5, jedoch wurden statt der dort jeweils angegebenen Pflegestoffe in diesen Fällen 1 Gew.-% D/L-Serin, 2 Gew.-% Phospholipid EFA und 2 Gew.-% Panthenol als Pflegestoff-Kombination zugesetzt. Thermoanalytische Untersuchungen an den mit den Färbemitteln der Erfindung, enthaltend Serin, Phospholipid EFA und Panthenol als Pflegestoff-Kombination, im Vergleich zu den mit entsprechenden Färbemitteln ohne diese Pflegestoff-Kombination behandelten Humanhaaren zeigten einen eindeutigen strukturstabilisierenden Effekt für die Färbemittel der Erfindung und darüber hinaus einen stärkeren strukturstabilisierenden Effekt als entsprechende Färbemittel mit jeweils nur einem oder zwei der in der Pflegestoff-Kombination der Erfindung enthaltenen Pflegestoffe.

Beispiele 16 bis 20

Die Beispiele 16 bis 20 entsprechen den Beispielen 6 bis 10, jedoch wurden statt der dort jeweils angegebenen Pflegestoffe in diesen Fällen 1 Gew.-% Serin, 2 Gew.-% Keratinhydrolysat und 4 Gew.-% Sojalecithin als Pflegestoff-Kombination zugesetzt. Thermoanalytische Untersuchungen an den mit den Färbemitteln der Erfindung, enthaltend Serin, Keratinhydrolysat und Sojalecithin als Pflegestoff-Kombination, im Vergleich zu den mit entsprechenden Färbemitteln ohne diese Pflegestoff-Kombination behandelten Humanhaaren zeigten einen eindeutigen strukturstabilisierenden Effekt für die Färbemittel der Erfindung und darüber hinaus einen stärkeren strukturstabilisierenden Effekt als entsprechende Färbemittel mit jeweils nur einem oder zwei der in der Pflegestoff-Kombination der Erfindung enthaltenen Pflegestoffe.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Entwicklerlotion (Oxidationsmittellösung) Pflegestoffe einzeln oder in Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 und 26 bis 27, wobei die Pflegestoffe bzw. Pflegestoffkombinationen gleich oder verschieden von denen im Färbemittelträger (Färbecreme, -gel oder -pulver) sind. Diese Ausführungsform wird durch die folgenden Beispiele verdeutlicht:

Beispiele 21 bis 40

Es wurde gemäß den Beispielen 1 und 3 bis 20 gearbeitet. Jedoch abweichend enthielt die Wasserstoffperoxidlösung (Entwicklerlotion) einen Zusatz einer Kombination aus 1 Gew.-% Serin, 2 Gew.-% Phospholipid EFA und 2 Gew.-% Panthenol. Untersuchungen an den mit



## 23

den Färbemitteln gemäß Beispiel 21 bis 40 gefärbten Humanhaaren, verglichen mit Humanhaaren, die mit dem entsprechenden Färbemittel ohne Pflegestoffe bzw, Pflegestoffkombination der Erfindung behandelt wurden, zeigen eindeutig eine strukturverbessernde und pflegendere Wirkung.

### Beispiele 41 bis 60

Es wurde gemäß den Beispielen 1 und 3 bis 20 gearbeitet. Jedoch abweichend enthielt die Wasserstoffperoxidlösung (Entwicklerlotion) einen Zusatz einer Kombination aus 1 Gew.-% Serin, 2 Gew.-% Keratinhydrolysat und 4 Gew.-% Sojalecithin. Vergleichende Untersuchungen ergaben für die Färbemittel mit Pflegestoff-Kombination gemäß Erfindung eine eindeutig strukturverbessernde und pflegendere Wirkung.

### Beispiele 61-70

Es wurde gemäß den Beispielen 1 bis 10 gearbeitet, jedoch abweichend wurde anstelle der dort eingesetzten Pflegestoffe 2 Gew.-% Phosphoserin als Pflegestoff zugesetzt. Vergleichende Untersuchungen ergaben für die Haarfärbemittel mit Phosphoserin als Pflegestoff eine deutlich pflegendere und strukturstabilisierendere Wirkung gegenüber den entsprechenden Haarfärbemitteln ohne Phosphoserin.

### Beispiele 71-80

Es wurde gemäß den Beispielen 1 bis 10 gearbeitet, jedoch abweichend wurde anstelle der dort eingesetzten Pflegestoffe 2 Gew.-% Serinmethylester als Pflegestoff zugesetzt. Vergleichende Untersuchungen ergaben für die Haarfärbemittel mit Serinmethylester als Pflegestoff eine deutlich pflegendere und strukturstabilisierendere Wirkung gegenüber den entsprechenden Haarfärbemitteln ohne Serinmethylester.

### Vergleichsmessungen zum Nachweis der Erfindungshöhe

Zum Nachweis der Erfindungshöhe sind im folgenden einige vergleichende Untersuchungen exemplarisch aufgeführt. Als Meßmethode wurde das auf den Seiten 8 bis 10 der allgemeinen Beschreibung erläuterte Verfahren der Thermischen Differenz-Kalorimetrie (DSC) angewandt.

Fig. 1 zeigt den entscheidenden Ausschritt (Schmelzpeak) des Thermogramms einer unbehandelten, strapazierten Humanhaarsträhne (Kurve A) im Vergleich zu den Thermogramm-Ausschnitten der gleichen strapazierten Humanhaarprobe, jedoch eingefärbt mit dem Haarfärbemittel in Cremeform ohne Zusatz eines Pflegestoffes (Kurve C) bzw. mit einem Haarfärbemittel in Cremeform mit 2 Gew.-% L-Serin als Pflegestoff (Kurve B). Die angegebenen Peakmaxima entsprechen dem jeweiligen Schmelzpunkt des Keratins, der direkt mit der Strukturstabilität der Haare korreliert. Man sieht eindeutig, daß durch Färbung des strapazierten Humanhaares mit dem Haarfärbemittel ohne erfindungsgemäßem Pflegestoff eine Schmelzpunkterniedrigung von ursprünglich 148 °C auf 142 °C erfolgt, während durch Färbung des strapazierten Humanhaares mit dem Haarfärbemittel gemäß Erfindung mit 2 Gew.-% L-Serin als Pflegestoff eine wesentlich geringere Schmelzpunkterniedrigung auf 146 °C erfolgt. Durch Zusatz des erfindungsgemäßen Pflegestoffes im Haarfärbemittel wird demnach während des Färbvorganges eindeutig eine geringere Schädigung des Haares hervorgerufen.

Fig. 2 zeigt die statistische Auswertung von vergleichenden thermoanalytischen Untersuchungen an strapazierten Humanhaaren, hier als "vorgeschädigt" bezeichnet (Probe 1), die einerseits mit einem Haarfärbemittel in Gelform ohne Pflegestoff gemäß Erfindung (Probe 2), andererseits mit dem entsprechenden Haarfärbemittel mit 1 Gew.-% D/L-Serin als erfindungsgemäßen Pflegestoff (Probe 3) behandelt wurden. Aus dem Diagramm ist eindeutig ersichtlich, daß durch Zusatz von 1 Gew.-% D/L-Serin als Pflegestoff in Haarfärbemitteln eine geringere Schmelzpunkterniedrigung beim Färbvorgang an Humanhaaren erfolgt als ohne Zusatz eines entsprechenden Pflegestoffes, das Haar somit wesentlich geringer geschädigt wird. Darüber hinaus sind die Ergebnisse mit einem frisch hergestellten Haarfärbemittel ohne Pflegestoff gegen ein Haarfärbemittel mit 1 Gew.-% D/L-Serin als Pflegestoff, das bereits 6 Monate bei Raumtemperatur gelagert hatte, erzielt worden, was belegt, daß der Pflegestoff in der Rezeptur absolut stabil ist.

Fig. 3 gibt die Ergebnisse von vergleichenden thermoanalytischen Untersuchungen wieder, in denen strapazierte Humanhaare (Probe A), hier bezeichnet als "vorgeschädigt", neben gleichen Humanhaaren, jedoch behandelt mit einem Haarfärbemittel in Gelform ohne Pflegestoff gemäß der Erfindung (Proben B und E) bzw. behandelt mit dem entsprechenden Haarfärbemittel mit 1 oder auch 2 Gew.-% D/L-Serin als Pflegestoff (Proben C und F bzw. D und

## 25

G), untersucht wurden. Die Proben B, C und D sind dabei durch Behandlung des strapazierten Haares (Probe A) mit dem fertigen Färbegel, zubereitet durch 1:1-Mischung von der entsprechenden Färbegrundlage und 1.5 %iger Wasserstoffperoxidlösung, erhalten worden, während die Proben E, F und G durch Behandlung des strapazierten Haares (Probe A) mit dem fertigen Färbegel, zubereitet durch 1:2-Mischung von der entsprechenden Färbegrundlage und 1.5 %iger Wasserstoffperoxidlösung, erhalten worden. Aus dem Diagramm (Fig. 3) ist eindeutig ersichtlich, daß in diesem Versuch durch Zusatz von D/L-Serin - bevorzugt in einer Konzentration von 1 Gew.-% - zum Haarfärbemittel die durch den Färbvorgang herbeigeführte Schmelzpunktniedrigung des Keratins, d.h. die Strukturdestabilisierung des Keratins, stark vermindert wird.

Folgende weitere vergleichende Testreihen sollen ebenfalls die Erfindungshöhe belegen:

Es wurden Humanhaare mit Haarfärbemittel nach Beispiel 10, jedoch anstelle der dort aufgeführten die in Tabelle III genannten Verbindungen als Pflegestoffe in jeweils 2 Gew.-% enthaltend, behandelt. Die gefärbten Humanhaare wurden anschließend einer thermoanalytischen Untersuchung unterworfen. Die durch die Pflegestoffe bzw. Pflegestoff-Kombinationen hervorgerufenen Keratinschmelzpunkt-Erhöhungen ( $\Delta$  Peak in °C) sind in Tabelle III angegeben, wobei als Null-Referenz die mit dem Färbemittel ohne Pflegestoffe behandelten Humanhaare (Versuch 1) dient. Es wird ersichtlich, daß in dieser Testreihe durch die zugesetzten Pflegestoffe der Erfindung eine strukturstabilisierende Wirkung erzielt wird.

Tabelle III:

VERSUCH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
D/L-Serin		X			X		X				
L-Serin			X						X		X
L-Threonin											
L-Lysin HCl				X	X						
L-Tyrosin											
D/L-Thryptophan						X	X				
D/L-Phosphoserin								X	X		
Serin-Methylester HCl										X	X
$\Delta$ Peak in °C	0	+0.6	+0.8	+0.4	+0.4	+0.3	+0.5	+1.5	+1.7	+1.1	+1.4

Es wurden Humanhaare mit Haarfärbemitteln nach Beispiel 11 bis 15, jedoch statt der vollständigen Pflegestoff-Kombination die Pflegestoffe einzeln und in den möglichen Zweier-Kombinationen enthaltend, behandelt und die gefärbten Humanhaare anschließend thermoanalytisch untersucht. Die resultierenden Keratinschmelzpunkt-Erhöhungen ( $\Delta$  Peak in °C),

bezogen auf die Haarfärbung mit Haarfärbemittel ohne Pflegestoffe gemäß Erfindung als Null-Referenz (Versuch 1), sind in Tabelle IV aufgeführt und machen deutlich, daß in dieser Versuchsreihe der Zusatz des Pflegestoffes Phospholipid EFA bzw. Panthenol allein nur zu einer geringen Strukturstabilisierung des Haares führt. Ein Vergleich der Versuche 2 und 3 mit Versuch 5 bzw. der Versuche 2,3 und 4 mit Versuch 8 in dieser Testreihe machen jedoch deutlich, daß ein starker strukturstabilisierender Effekt durch eine überraschend auftretende synergistische Wirkung der Pflegestoffe beobachtet werden kann:

Tabelle IV:

VERSUCH	1	2	3	4	5	6	7	8
Phospholipid EFA*		X			X	X		X
D/L-Serin			X		X		X	X
Panthenol				X		X	X	X
$\Delta$ Peak in °C	0	+ 0.1	+ 0.6	+ 0.3	+ 1.1	+ 0.3	+ 0.8	+ 1.2

\* INCI: LINOLEAMIDOPROPYL PG-DIMONIUM-CHLORIDE-PHOSPHATE (Mona)

Es wurden Humanhaare mit Haarfärbemitteln nach Beispiel 16 bis 20, jedoch anstelle der vollständigen Pflegestoff-Kombination die Pflegestoffe einzeln und in den möglichen Zweier-Kombinationen enthaltend, behandelt und die gefärbten Humanhaare anschließend thermoanalytisch untersucht. Die resultierenden Keratinschmelzpunkt-Erhöhungen ( $\Delta$  Peak in °C), bezogen auf die Haarfärbung mit Haarfärbemitteln ohne Pflegestoffe gemäß Erfindung (Null-Referenz), sind in Tabelle V aufgeführt:

Tabelle V:

VERSUCH	1	2	3	4	5	6	7	8
Keratinhydrolysat*		X			X	X		X
Sojalecithin**			X		X		X	X
D/L-Serin				X		X	X	X
$\Delta$ Peak in °C	0	+ 0.7	- 0.2	+ 0.6	+ 0.9	+ 1.1	+ 0.8	+ 1.5

\* INCI: HYDROLYZED KERATIN, Handelsname: PROMOIS WK (Seiwa Kasei)

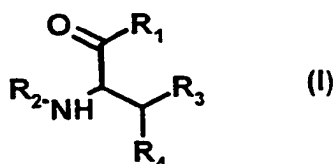
\*\* INCI: DIHYDROXYETHYL SOJAMIN DIOLEATE, Handelsname: Lowenol S 216 (Lowenstein)

Es kann demnach in dieser Testreihe durch Zusatz der Pflegestoffe allein ein struktur-stabilisierender Effekt beobachtet werden (mit Ausnahme von Sojalecithin). Ein Vergleich der Versuche 2 und 3 mit Versuch 5 bzw. 3 und 4 mit Versuch 7 macht überraschend auftretende, synergistische Effekte durch 2er-Kombination deutlich. Versuch 8 im Vergleich zu 1 bis 7 dieser Testreihe zeigt die noch höhere, synergistische Wirkung aller drei Pflegestoffe gemeinsam.

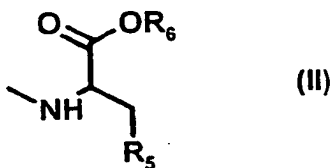
27

Patentansprüche

1. Haarbehandlungsmittel in Form von Haarfärbemitteln für Humanhaare auf Basis von direktziehenden Farbstoffen und/oder Oxidationsfarbstoffvorprodukten mit in der Kosmetik üblichen Bestandteilen mit mindestens einem Pflegestoff, dadurch gekennzeichnet, daß als Pflegestoff eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten sind,



worin  $\text{R}^1$  eine Hydroxygruppe, eine ( $\text{C}_1\text{-C}_3$ ) Alkoxygruppe oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (II)



darstellt, worin  $\text{R}^5$  eine Hydroxygruppe, eine  $(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Gruppe oder eine 4-Hydroxyphenyl-Gruppe und  $\text{R}^6$  Wasserstoff oder eine ( $\text{C}_1\text{-C}_3$ )-Alkylgruppe sein kann,  $\text{R}^2$  Wasserstoff oder eine ( $\text{C}_1\text{-C}_3$ ) Alkylgruppe,  $\text{R}^3$  Wasserstoff oder eine Methylgruppe und  $\text{R}^4$  eine Hydroxygruppe, eine  $(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ -Gruppe, eine 4-Hydroxyphenyl-Gruppe oder eine  $\text{H}_2\text{PO}_3$ -Gruppe darstellen und deren physiologisch verträglichen Salze von anorganischen und / oder organischen Basen, soweit die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. (II) in der Säureform vorliegen und die allgemeine Formel (I) bzw. (II) die D- und L- Isomeren und D/L-Gemische (Racemate) umfassen.

2. Haarfärbemittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Pflegestoff 0.01 bis 10 Gew.-% mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthalten ist.

3. Haarfärbemittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff 0.01 bis 10 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin  $\text{R}^1 = \text{OH}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$  und  $\text{R}^4 = \text{OH}$  (= Serin) bedeuten, enthält.

4. Haarfärbemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff

## 28

eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = CH_3$  und  $R^4 = OH$  (= Threonin) bedeuten, enthält.

5. Haarfärbemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = H$  und  $R^4 = 4$ -Hydroxyphenyl (= Tyrosin) bedeuten, enthält.
6. Haarfärbemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = H$  und  $R^4 = (CH_2)_3NH_2$  (= Lysin) bedeuten, enthält.
7. Haarfärbemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin  $R^1 = OCH_3$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = H$  und  $R^4 = OH$  (= Serin-Methylester) bedeuten, enthält.
8. Haarfärbemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin  $R^1 = OCH_3$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = CH_3$  und  $R^4 = OH$  (= Threonin-Methylester) bedeuten, enthält.
9. Haarfärbemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = H$  und  $R^4 = OPO(OH)_2$  (= Phospho-Serin) bedeuten, enthält.
10. Haarfärbemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = CH_3$  und  $R^4 = OPO(OH)_2$  (= Phospho-Threonin) bedeuten, enthält.
11. Haarfärbemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff das Serin-Dimer der allgemeinen Formeln (I) und (II), worin  $R^1 =$  allgemeine Formel (II) mit  $R^5 = OH$  und  $R^6 = H$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = H$  und  $R^4 = OH$  bedeuten, enthält.
12. Haarfärbemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Kombination von 5 bis 95 Gew.-% Serin und 5 bis 95 Gew.-% Threonin enthält.
13. Haarfärbemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Kombination von 5 bis 95 Gew.-% Serin und 5 bis 95 Gew.-% Lysin enthält.
14. Haarfärbemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Kombination von 5 bis 95 Gew.-% Serin und 5 bis 95 Gew.-% Tyrosin enthält.
15. Haarfärbemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflege-

29

stoff eine Kombination von 5 bis 95 Gew.-% Threonin und 5 bis 95 Gew.-% Lysin enthält.

16. Haarfärbemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu dem Pflegestoff oder Pflegestoffgemisch gemäß der allgemeinen Formel (I) eine oder mehrere der Aminosäuren aus der Reihe Tryptophan, Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Norleucin, Phenylalanin, Arginin, Histidin, Prolin, Hydroxyprolin, Cystin, Cystein, Methionin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und Cysteinsäure enthalten ist/sind und/oder ein oder mehrere Pflegestoffe, wie Panthenol, Tocopherol, Weizenproteine, Lecithine, Keratinhydrolysate, Seidenhydrolysate, Phospholipide, Ceramide und Pseudoceramide, enthalten ist/sind.

17. Haarfärbemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Pflegestoff in der L-Form enthalten sind.

18. Haarfärbemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Mittels im Bereich von ungefähr 5.0 bis 12.5 und vorzugsweise im Bereich von 6.0 bis 8.0 liegt.

19. Haarfärbemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es nur direktziehende Farbstoffe enthält.

20. Haarfärbemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Oxidationsfarbstoffvorprodukten in Form von einem oder mehreren Entwicklersubstanzen und einem oder mehreren Kupplersubstanzen besteht.

21. Färbemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18 und 20, dadurch gekennzeichnet, daß es neben den Oxidationsfarbstoffvorprodukten auch direktziehende Farbstoffe enthält.

22. Haarfärbemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18 und 20 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß es als Entwicklersubstanz p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-Hydroxyethyl-1,4-diaminobenzol, p-Aminophenol, 4-Amino-m-cresol, 4,4'-Diaminodiphenylamin und 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin einzeln oder im Gemisch oder andere bzw. weitere bekannte Entwicklersubstanzen enthält.

23. Färbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 18 und 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Kupplersubstanzen, ausgewählt aus der Gruppe  $\alpha$ -Naphthol, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Methylresorcin, o-Aminophenol, m-Aminophenol, m-Phenyldiamin, 1,5- bzw. 2,7-Diaminonaphthalin, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Amino-4-(hydroxyethyl)-aminoanisol, 3-Amino-2,4-dichlorphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin und 2,6-Diaminopyridin, oder andere bzw. weitere bekannte Kupplersubstanzen

30

zen enthält.

24. Haarfärbemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß es als direktziehende Farbstoffe 4-Hydroxypropylamino-3-nitrophenol, HC Red No. 3, 4-Amino-3-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, HC Blue No. 2, HC Blue No. 12, HC Yellow No. 2, HC Yellow No. 12, HC Red No. 3, HC Red No. 13, HC Red No. 10 und HC Yellow No. 6 einzeln oder im Gemisch oder andere bzw. weitere bekannte Direktzieher und/oder synthetisch hergestellte oder extrahierte Naturfarbstoffe, wie Indigo ([2,2'-Bi-indolin]-3,3'-dion), Maclurin (2,3',4,4',6-Pentahydroxybenzophenon), Brasilin (C.I. Natural Red 24), Hämatoxylin, Alizarin (1,2-Dihydroxyanthrachinon), Juglon (5-Hydroxy-1,4-naphthochinon), Curcumin (2,3,4,6-Tetrahydroxy-5H-benzocyclo-6,8-heptadien-5-on), Carminsäure (C.I. Natural Red 4) oder deren chemisch abgewandelten Derivate, enthält.

25. Haarfärbemittel gemäß einem der Ansprüche 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß es 0.5 bis 3.5 Gew.-% Pflegestoff(e) der allgemeinen Formel (I) und die in Tabelle II dargestellten bevorzugten Kombinationen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten und gegebenenfalls direktziehenden Farbstoffen in Mengen von 0.1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des kosmetischen Trägers, enthält, wobei die in Tabelle II aufgeführten Zahlen die Gew.-%-Bereiche der Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. Direktzieher wiedergeben, die mit folgenden Abkürzungen erscheinen:

A-1 p-Toluyldiamin

A-2 4-Amino-m-cresol

C-1 4-Hydroxypropylamino-3-nitrophenol

C-2 HC Red No. 3

C-3 4-Amino-3-nitrophenol

C-4 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol

B-1 Resorcin

B-2  $\alpha$ -Naphthol

B-3 2-Methylresorcin

B-4 m-Aminophenol

B-5 4-Chlorresorcin

B-6 4-Amino-2-hydroxytoluol

B-7 2-Amino-4-hydroxyethylamino-anisol

B-8 2-Amino-3-hydroxypyridin



31

Tabelle II

Nuance/Farbstoff	A-1	A-2	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	C-1	C-2	C-3	C-4
schwarz	4-10		0.1-2			0.1-2			2-8					
dunkelbraun	3-8		1-4			0.1-2			0.1-2	0.01-2				
mittelbraun	0.3-3		0.01-2			0.01-2			0.01-2					
hellbraun	1-4		0.01-2		0.01-2	0.01-2								
dunkelblond	1-4		0.01-2		0.01-2	0.01-2								
mittelblond	0.1-3		0.01-2		0.01-2	0.01-2								
hellblond	0.1-3		0.01-2		0.01-2	0.01-2	0.01-2							
aubergine	0.1-3							0.01-2		0.01-2	0.01-2			
mokkabraun	0.05-4	0.01-2		0.01-2				0.05-2				0.01-2		
goldmokka	0.1-3		0.01-2		0.01-2	0.01-2								0.01-2
brazil	0.1-4	0.01-2		0.01-2		0.01-2		0.02-2		0.02-2	0.01-2			
rotbuche	0.01-2	0.01-2	0.01-2					0.02-2		0.02-2	0.02-3			0.01-2
dunkelgoldblond	0.02-2	0.2-3	0.01-2					0.1-3		0.01-2				0.01-2
rotkupfer	0.02-2	0.01-2						0.01-2		0.01-2	0.01-2	0.01-2		0.01-2
haselnuß	0.01-4	0.1-3	0.01-2					0.01-3		0.01-2				0.01-2
kupferbraun	0.01-2	0.01-2	0.01-2					0.01-2		0.01-2	0.01-2		0.01-2	
hellkupfer	0.01-2				0.01-1					0.01-1				0.01-2

32

26. Haarfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff-Kombination 0.01 bis 10 Gew.-% Serin, 0.1 bis 5 Gew.-% Panthenol und 0.1 bis 5 Gew.-% Phospholipid EFA enthält.
27. Haarfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß er als Pflegestoff-Kombination 0.01 bis 10 Gew.-% Serin, 0.1 bis 5 Gew.-% Keratinhydrolysat und 0.1 bis 8 Gew.-% Sojalecithin enthält.
28. Haarfärbemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß als kosmetischer Träger eine wäßrige Zubereitung in Form von Creme, Emulsion, Gel, Schaum-aerosol, oder auch eine pulverförmige Zubereitung enthalten ist.
29. Verwendung von 0.01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Oxidationsmittellösung (Entwicklerlotion), von Pflegestoff(en) einzeln oder im Gemisch oder Pflegestoffkombinationen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 und 26 bis 27 in der Oxidationsmittellösung zur Entwicklung der Haarfärbung.
30. Verwendung von 0.01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Haarfärbemittels, von Pflegestoff(en) einzeln oder im Gemisch oder Pflegestoffkombinationen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 29 in fester, flüssiger oder pastöser Form als Pflegestoffzusatz, der, direkt vor der Applikation zugesetzt, zur Vervollständigung des Haarfärbemittels dient.
31. Haarfärbemittelbrei, der zur sofortigen Verwendung bestimmt ist, der das Haarfärbemittel mit Pflegestoff(en) nach einem der Ansprüche 1 bis 18 und 20 bis 28 und die Oxidationsmittellösung (Entwicklerlotion) enthält.
32. Verfahren zum Färben von Humanhaaren, dadurch gekennzeichnet, daß
- A) ein Haarfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 18 und 20 bis 28, welches Pflegestoff(e) enthält, mit einer Oxidationsmittellösung (Entwicklerlotion), die gegebenenfalls Pflegestoffe(e) aufweist, zum gebrauchsfertigen Haarfärbemittelbrei vermischt,
- oder
- B) ein Haarfärbemittel, welches kein(e) Pflegestoff(e) enthält, mit Pflegestoff(en) vermischt wird, um ein Haarfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 18 und 20 bis 28 zu ergeben, mit einer Oxidationsmittellösung (Entwicklerlotion), die gegebenenfalls Pflegestoff(e) aufweist, zum gebrauchsfertigen Haarfärbemittelbrei vermischt,

oder

33

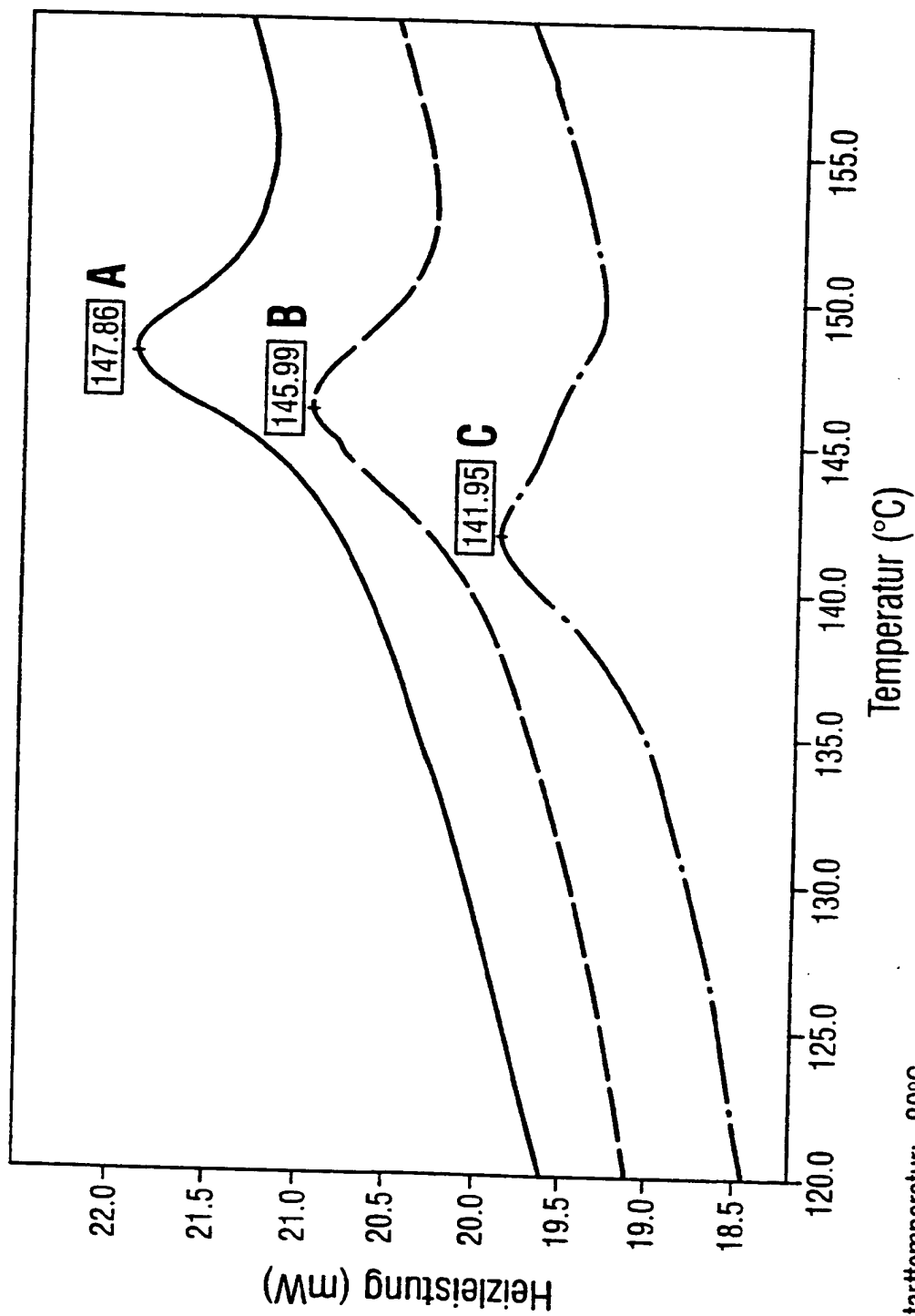
C) ein Haarfärbemittel, welches (kein(e)) Pflegestoffe(e) enthält, mit einer Oxidationsmittellösung (Entwicklerlotion) in Anwesenheit von Pflegestoff(en) zum gebrauchsfertigen Haarfärbemittelbrei gemäß Anspruch 31 verarbeitet,

D) einen nach A), B) oder C) erhaltenen Haarfärbemittelbrei auf die zu färbenden Humanhaare aufträgt und ausreichend lange bei 15 bis 40°C einwirken läßt,

E) den Haarfärbemittelbrei vom gefärbten Haar durch Spülen mit Wasser entfernt

und

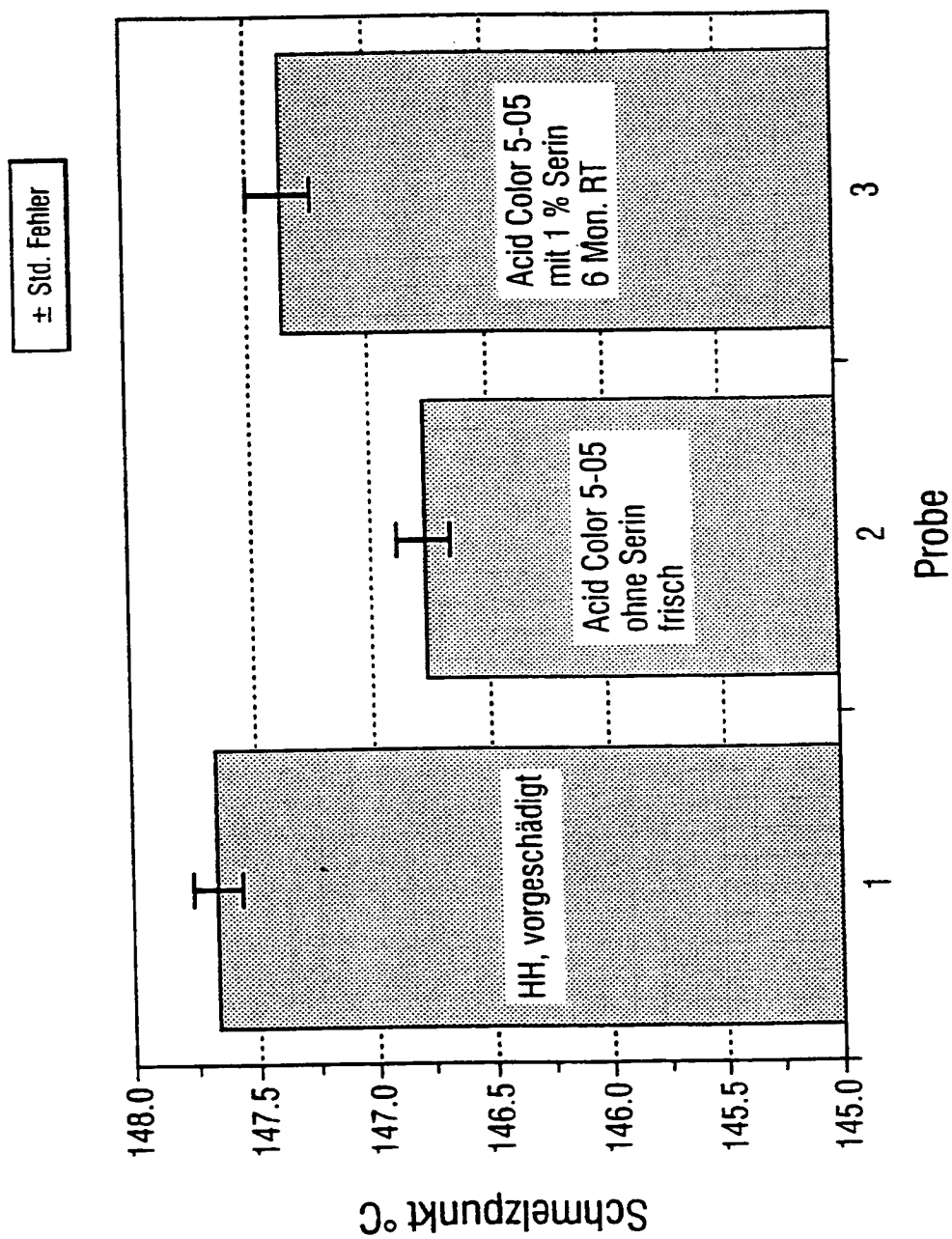
F) gegebenenfalls das Haar mit einem Shampoo nachwäscht.

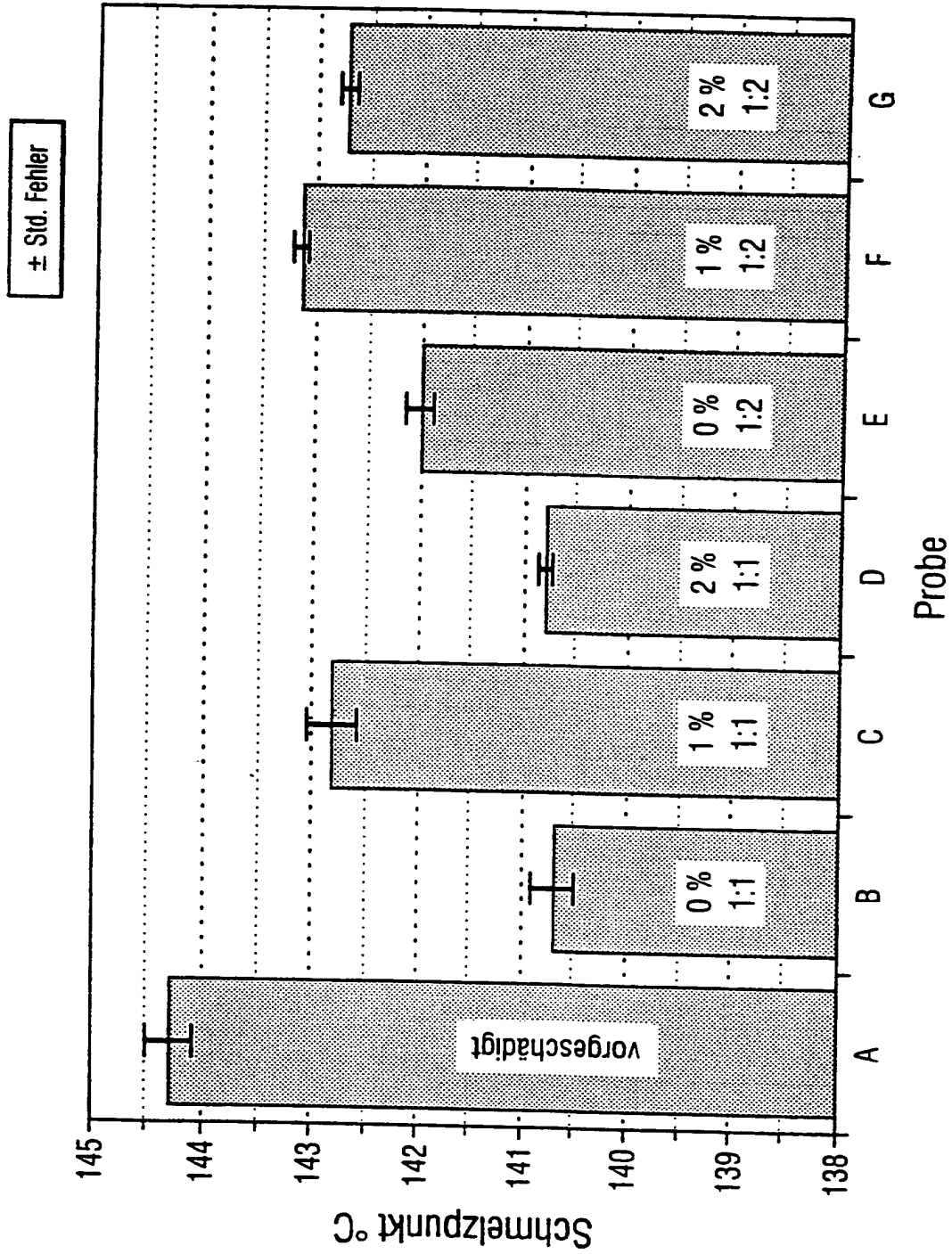


Starttemperatur: 80°C  
Endtemperatur : 160°C  
Heizrate : 5°C

PERKIN-ELMER  
7 Series Thermal Analysis System  
Mon Feb 5 08: 54: 34 1996

***Fig. 1***

**Fig. 2**



**Fig. 3**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat

Application No. **PCT/EP 96/02482**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**A 61 K 7/13**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC 6

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**A 61 K**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, A, 93/19 725 (HENKEL) 14 Oktober 1993 (14.10.93), Patentansprüche; Seiten 1-4; Beispiele.	1-19, 26-28, 30-32
X	EP, A, 0 026 473 (WELLA) 08 April 1981 (08.04.81), Patentansprüche; Seiten 3-9.	1-4, 7, 9, 11, 14, 16-18, 28, 29-32
A	DE, A, 3 929 333 (HENKEL) 07 März 1991 (07.03.91), ganzes Dokument.	1-32
A	US, A, 4 268 264	1-32

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**21 August 1996**

Date of mailing of the international search report

**13. 09. 96**

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

**IRMLER e.h.**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

-2-

International Application No  
PCT/EP 96/02482

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p style="text-align: center;">(J.F. GROLLIER et al.) 19 Mai 1981 (19.05.81), Spalte 2, Zeile 15 - Spalte 12, Zeile 32; Beispiele 6,10. --</p> <p>DE, A, 4 136 997 (GOLDWELL) 13 Mai 1993 (13.05.93), ganzes Dokument. -----</p>	1-32



# ANHANG

zum internationalen Recherchen-  
bericht über die internationale  
Patentanmeldung Nr.

# ANNEX

to the International Search  
Report to the International Patent  
Application No.

# ANNEXE

au rapport de recherche inter-  
national relatif à la demande de brevet  
international n°

PCT/EP 96/02482 SAE 136052

In diesem Anhang sind die Mitglieder  
der Patentfamilien der im obenge-  
nannten internationalen Recherchenbericht  
angeführten Patentedokumente angegeben.  
Diese Angaben dienen nur zur Unter-  
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family  
members relating to the patent documents  
cited in the above-mentioned inter-  
national search report. The Office is  
in no way liable for these particulars  
which are given merely for the purpose  
of information.

La présente annexe indique les  
membres de la famille de brevets  
relatifs aux documents de brevets cités  
dans le rapport de recherche inter-  
national visé ci-dessus. Les renseigne-  
ments fournis sont donnés à titre indica-  
tif et n'engagent pas la responsabilité  
de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
WO A1 9319725	14-10-93	AT E 131720 DE C0 59301219 EP A1 6349233 EP B1 6349233 ES T3 2081213 DE A1 4211450	15-01-96 01-02-96 23-01-96 20-12-95 16-02-96 07-10-96
EP A1 26473	08-04-81	BR A 8008836 DE A1 3939303 DE C0 3063520 EP B1 26473 JP T2 56501204 US A 4479803 WO A1 8100810	30-06-81 16-04-81 07-07-81 25-05-81 27-08-81 30-10-81 02-04-81
DE A1 3929333	07-03-91	AT E 119024 DD A5 297325 DE C0 59008607 EP A1 491003 EP B1 491003 ES T3 2069749 FI A0 920898 JP T2 5500224 WO A1 9103230	15-03-91 09-01-91 06-04-91 24-06-91 01-05-91 16-05-91 28-02-91 21-01-91 21-03-91
US A 4268264		keine - none - rien	
DE A1 4136997	13-05-93	AT E 123648 DE C2 4136997 EP A1 542129 EP B1 542129 US A 5318599	15-06-93 07-12-93 19-05-93 14-06-93 07-06-94

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**